

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-258760

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 04-053795

(71)Applicant : HITACHI MACH &amp; ENG LTD

(22)Date of filing : 12.03.1992

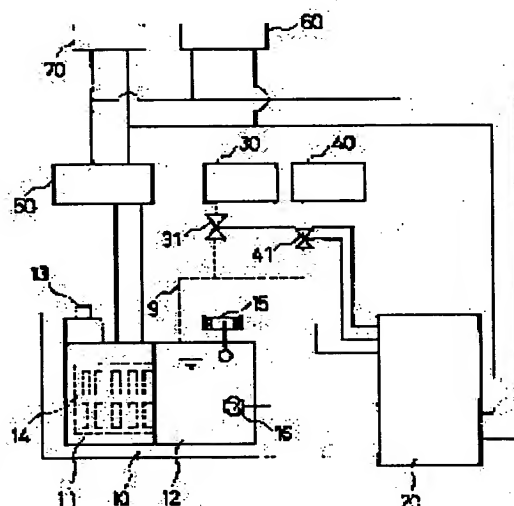
(72)Inventor : SHIMIZU MAKOTO  
OTAKE TETSUYA  
ASAHI KIYOTAKA

## (54) OPERATION CONTROL METHOD AND APPARATUS FOR LIQUID FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable automatic long-term operation of a small-capacity liquid fuel cell with the use of no manpower.

CONSTITUTION: A fuel tank 12 is additionally provided to a fuel battery body 11 of a liquid fuel battery 10 in which unit cells are plurally laminated with separators interposed therebetween and liquid fuel is used as direct fuel. The fuel temperature inside the fuel tank 12 is metered by a temperature gauge 16 in each specified unit of time. When the liquid temperature exceeds a value set beforehand, purified water in a water tank 40 is supplied to the fuel tank 12. When the liquid temperature falls below a lower limit, liquid fuel in a preliminary fuel tank 30 is supplied to the fuel tank 12. By causing control to be made through use of the liquid temperature only, the apparatus is simplified and the operation control under no manpower becomes possible.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-258760

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01M 8/04

識別記号

F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-53795

(22)出願日 平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 000233192

日立機械エンジニアリング株式会社  
神奈川県横須賀市船越町1丁目284番地の  
5

(72)発明者 清水 信

神奈川県横須賀市船倉町330番地 日立機  
械エンジニアリング株式会社久里浜分工場  
内

(72)発明者 大武 哲也

神奈川県横須賀市船倉町330番地 日立機  
械エンジニアリング株式会社久里浜分工場  
内

(74)代理人 弁理士 平木 祐輔

最終頁に続く

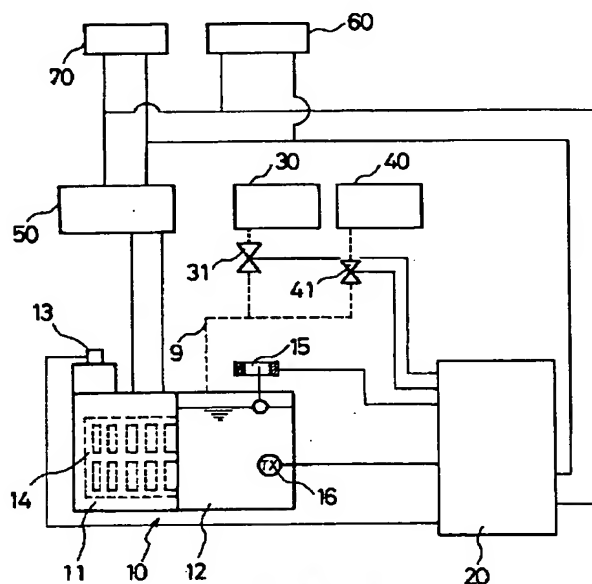
(54)【発明の名称】 液体燃料電池の運転制御方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 少容量の液体燃料電池の無人下での長期間にわたる自動運転を可能にする。

【構成】 単位電池をセパレータを介して複数個積層し液体燃料を直接燃料とする液体燃料電池10の燃料電池本体11に付設して燃料タンク12を設け、タンク12内の燃料温度を所定時間毎に温度計16により計測する。液温が予め定めた値越えた場合には水タンク40内の純水を燃料タンク12に供給し、下限値以下になった場合には予備燃料タンク30内の液体燃料を燃料タンク12に供給する。

【効果】 液温のみによる制御を行うようにしたので、装置の簡素化が図られかつ無人下での運転制御が可能となる。



試作装置系統図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化剤極と燃料極及び電解質からなる単位電池をセパレータを介して複数個積層し液体燃料を直接燃料とする液体燃料電池の運転制御方法であって、燃料電池本体に付設した燃料タンク内の燃料温度を計測し、予め設定した設定運転温度範囲に対して、計測値がその上限値を越えた場合には希釈剤を燃料タンクに供給し、計測値が下限値以下になった場合には液体燃料を燃料タンクに供給することにより燃料濃度をほぼ一定に維持して運転することを特徴とする、液体燃料電池の運転制御方法。

【請求項2】液体燃料が、メタノール、ホルマリン、蟻酸、ヒドラジンから選ばれるものの中の少なくとも1の液体物質であり、希釈剤が「純水」であることを特徴とする、請求項1記載の液体燃料電池の運転制御方法。

【請求項3】酸化剤極と燃料極及び電解質からなる単位電池をセパレータを介して複数個積層し液体燃料を直接燃料とする液体燃料電池の運転制御装置であって、燃料電池本体に付設した燃料タンク内の燃料温度を計測する温度計測手段と、予備液体燃料タンクと、希釈剤タンクを少なくとも有し、予め設定した運転温度範囲に対して、該温度計測手段の計測値がその上限値を越えた場合には希釈剤タンク内の希釈剤を燃料タンクに供給する手段、計測値が下限値以下になった場合には予備燃料タンク内の液体燃料を燃料タンクに供給する手段とをさらに有していることを特徴とする、液体燃料電池の運転制御装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体燃料電池の運転制御方法及び装置に関し、特に、少容量ではあるが長時間にわたり無人化の状態で継続運転を可能とした液体燃料電池の運転制御方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び解決すべき課題】負極活性物質として、メタノール、ヒドラジン等の液体燃料、正極活性物質として空気を用い、電解質として水酸化カリウムや硫酸を用いる液体燃料電池は、構造が単純なこと等の理由から僻地用電源としてあるいは通信用電源としての活用が期待されている。しかしながら、少容量の液体燃料電池を長時間継続して運転制御することについては特有の課題を有している。

【0003】すなわち、図5は従来の100ワット級の液体燃料電池における電池系統を示す説明図であり、図に示すように電池本体と燃料タンクとを別体のものとして製造するとともに、冷起動時から定常運転までの運転条件を一定に保つために多くの機器、すなわち液体燃料の昇温用ヒータ、液冷却用ラジエータをはじめ、制御用の機器として、温度検出器、濃度検出器、タンク液レベル検出器、電磁弁、制御器等の補助装置、あるいは燃料

移送用ポンプ等を必要とし同時に外部電力も必要としている。

【0004】基本的制御手法としては、濃度計により燃料濃度を測定しかつ別途温度計により温度を検出し、両者の値に基づき燃料の補給あるいは水の補給を選択的に行うことにより燃料濃度の制御を行うようになってい

る。しかしながら濃度計は一般に複雑で高価でありながら信頼性に欠けるものであり必ずしも満足する結果が得られていない。

【0005】本発明者らは上記の装置を実際に有効出力100ワットの状態で一定時間運転し、その時の補助装置の運転に必要な動力を測定したところ約25ワットにも及んでいた(表1における従来型装置の項参照)。また、さらに実験を重ねることにより、上記のような従来の補助装置を用いた運転方法においては、電池本体の有効出力と補助装置の運転に必要な補助電力とは比例せず、どのような小規模の運転システムであっても一定の補助電力が必要となることも知覚した。従って、液体燃料電池を小容量電源として用いようとする場合、有効電力に対する無効電力(電池システムを運転するためにシステム内で消費される電力)の割合は急激に増加し経済的に成り立たないシステムとなることが分かった。

【0006】また、多くの手段を組み合わせた制御システムであることから長日数無人下の状態で運転することは事実上不可能であり、さらに、ヒータを用いる場合にはどうしても外部電源を必要とすることから、まったく独立した電源とし使用することも困難であった。さらに、従来メタノール-空気燃料電池の燃料濃度コントロールの一例として、J. Electrochem. Soc., Vol. 18, No. 9, Pt523 (1971)において、K. J. Cathroによる "Fuel Control in Methanol-Air and Formaldehyde-Air Fuel Cell System" と題し論じられている。この文献においては、2つの方法すなわち、(1)サイクリックボルタムメトリ応用の直接濃度検知法、(2)負荷電流、消費燃料算出のファラデー法応用の2方法が述べられている。いずれの方法においても外部から電気化学的に何らかの反応を与える必要があり、装置は複雑になり、また温度大きく依存している点は克服すべき課題となっている。

【0007】上記のような理由から、液体燃料電池は、僻地での小出力用電源として期待されていたが今だ実用の域に達していないのが実情である。本発明の目的は、上記のような従来の液体燃料電池の持つ不都合を解決し、長時間完全無人運転-無調製、無保守-を可能にした連続運転の小容量、自立型燃料電池を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決し目的を達成するために、本発明者らは、液体燃料電池の運転制御のための補助装置の単純化(部品の廃止あるいは小容量化)による無効電力を極小化しかつ四季による外気

温の変化に影響されずに無人運転が可能なシステムについて鋭意研究を行った。

【0009】その結果、補助装置の簡略化と燃料電池運転時に電池自身で消費される電力の極小化については、電池運転の主要素である燃料濃度制御に対しては、燃料温度のみによる運転制御方式に替えることにより達成した。具体的には、燃料電池本体と燃料タンクとを一体化して発電時の化学反応状態に近い液温を一定時間間隔で計測し、その計測値を予め定めた設定運転温度範囲と比較し、計測温度が設定した下限値よりも低い場合には電池付属タンクの燃料濃度を上げて昇温するために別設置の予備燃料タンクより燃料を供給し、計測温度が設定温度の上限値より高くなった場合には電池付属タンクの燃料濃度を下げて降温させるためにもう一つの別置の希釈剤タンクより例えば純水を供給する一連の制御により、濃度制御と燃料温度制御を同時に行うようにした。それにより、従来方式では必要であった、起動時ヒータ、ラジエータ、燃料冷却ファン、水循環ポンプ、温度センサー、及び各種の制御装置を省略することができ、さらに、前記のように付属燃料タンクを電池本体と一体化した結果、燃料タンクと電池本体の間のあるいは燃料タンク内での燃料供給ポンプも省略でき、シンプルでかつ従来の濃度制御方式よりも安定した運転性能を有する小型電池システムを構築することができた。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。図1は本発明を実施するための液体燃料電池の一実施例の構成を示している。10は1~2ワットの小容量の酸性電解型メタノール-空気燃料電池であり、酸化剤極と燃料極及び電解質からなる単位電池をセパレータを介して複数個積層した燃料電池本体11と燃料であるメタノールを収容した燃料タンク12とが一体に構成されており、電池本体11の酸化剤極には電池ケース上方に設置した空気供給ファン13により空気が供給され、燃料極には燃料タンク12内のメタノールが各セルの溝14を介して自然循環により供給される。

【0011】燃料タンク12には液面計であるフロートセンサー15及び温度計16が取り付けられており、フロートセンサー15及び温度計16の計測情報は制御器20に送られる。燃料電池10とは分離して予備燃料タンク30及び水タンク40が設けられ、予備燃料タンク30には燃料としてのメタノールが及び水タンク40には希釈剤としての純水が収納される。予備燃料タンク30と水タンク40とは管路50を介して燃料タンク12に接続しており、管路途中には、電磁弁31及び41が介装される。該電磁弁31及び41とは制御器からの信号により開閉動作を行い燃料あるいは純粋を燃料タンク12に供給する。

【0012】また、この実施例において、電圧の昇圧と安定化を兼ねてDC/DCコンバータ50により電圧を一定

値以上に昇圧することとし、蓄電池60に充電したうえで負荷側70に電力供給するようにしている。制御器20は、所定時間間隔毎に温度計16からの信号を計測すると共に、それが予め定めた温度範囲の上限値を越えている場合には電磁弁41を開とする信号を発し、下限値よりも低い場合には電磁弁31を開とする信号を発する。さらに、フロートセンサー15からの信号を受信し、燃料タンク12の液面が予め定めた上限レベルとなったときに電磁弁31あるいは41を開とする信号を発するようになっている。

【0013】上記の装置を用いて本発明による燃料電池の運転を制御する方法について説明する。この種の燃料電池において、発電が始まり時間が経過すると燃料タンク12内のメタノール濃度が次第に低下し電池内の化学反応が減少して燃料タンク内の液温が下がってくる。液温が予め定めた下限値よりも低い値となったとき予備燃料タンク30からメタノールを補給する。それにより燃料タンク内のメタノール濃度が上がり液温も上昇する。液温が予め設定された上限値以上になったとき水タンク40から水を補給する。この水により液温は一時的に急降下するとともにタンク12内のメタノール濃度を下げ過度の化学反応を抑制する。従って、本発明の運転制御方法によれば、燃料の濃度と温度とを同時に所定の数値範囲に保持することが可能となる。

【0014】次に、図1に示した実機を用いて本発明の運転制御方法を実行した場合の例について述べる。用いた燃料電池10は有効出力1ワット、白金触媒電極であり、電解質は陽イオン交換膜(Nafion, Du Pont社)、スチレンスルホン酸を用い、電池積層数は8セルで、その電池出力電圧1.6~3.2ボルトをDC/DCコンバータ50を通して14ボルトに昇圧する仕様として実験を行った。

【0015】電池運転開始に際し、電池温度(燃料タンク12の液温温度)を42℃設定した。以降、60分毎に温度計測し、液温Tが $T > 60^{\circ}\text{C}$ のときは水タンクから給水(常温)し、 $T \leq 60^{\circ}\text{C}$ のときは予備タンク30からメタノールを注入(常温)する指令を制御器20から発した。給水あるいはメタノール注入後燃料タンク12の液面レベルを検知し所定レベルに達したとき電磁弁41あるいは31を閉じる信号を発した。結果は、起動後、第1回、第2回、第3回の計測時点では $T \leq 60^{\circ}\text{C}$ であったのでメタノールを注入した。第4回目の計測時点では $T > 60^{\circ}\text{C}$ となっていたので水を注入した。それ以降は、メタノール2回、水1回のサイクルを繰り返した。結果として平均液温は $T = 54 \pm 6^{\circ}\text{C}$ に保持されていた。また、コンバータ出力電圧は、ほぼ14ボルトと一定であつた。

【0016】その際の前記した無効電力を表1の「本装置」の項に示した。表1において従来型装置と本装置とは両者の有効出力が大きく異なるためこのまま比較する

ことはむずかしいが、表中の(5)～(9)の項目は電池の容量に比較的確率よくリンクするものであり、(1)～(4)は電池の容量に関係なくほぼ一定となるためもし従来方式で1ワット級電池を構成したとすると無効電力が有効電力に対して10倍以上となり実用上実施困難であるが、本発明に

よる場合には十分実行可能となることが容易に推測できる（なお、(10)の起動時ヒータ分の電力は計算上除いてある）。

【0017】

【表1】

試作電源消費電力（無効電力）

項 目	消 費 電 力	
	本 装 置	従 来 型 装 置
有効出力	1. 0 0 W・h	1 0 0 W・h
(1) 発電制御装置	0. 5 W・h	1 2. 2 W・h
(2) 温度センサー	制御機に含まれる	制御機に含まれる
(3) 濃度センサー	—	制御機に含まれる
(4) 燃料レベルセンサー	0. 0 4 W・h	制御機に含まれる
(5) 空気供給ファン	0. 3 W・h	1. 8 W・h
(6) 燃料ポンプ	—	4 W・h
(7) 電磁弁	0. 0 3 W・h	0. 4 W・h
(8) 冷却水ポンプ	—	3. 6 W・h
(9) 冷却ファン	—	3. 5 W・h
(10) 起動時ヒータ	—	(600 W) *
合 計	0. 8 7 W・h	2 5. 5 W・h

30

【0018】次に、異なった外気条件の下で同じ実機を用いて同様な運転制御を行った。一つは外気温-2℃の条件下で、もう一つは外気温40℃の条件下ではほぼ150時間無人下で継続運転した。その時の液温変化とコンバータ出力変化を図2（外気温-2℃）、図3（外気温40℃）に示した。における液温変化と、コンバータ出力電圧を示す。図に示されるようにいずれの場合も全期間に亘りほぼ一定の出力電圧を示した。

【0019】さらに、自然環境の下にかつ無人下で同じ装置を設置し4400時間にわたる連続実験を行った。その結果を図4に示す。図に示されるように電池温度（液温）、出力電圧とも所期の性能が得られた。

【0020】

【発明の効果】以上の実験結果からも明らかなように、本発明においては、従来の燃料電池の運転制御要素として行われていた複雑で高価でありながら信頼性に欠ける濃度コントロールに換えて、液温のみによる制御を行うようにしたので、装置の簡素化が図られかつ無人下での

運転制御が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による液体燃料電池の運転制御装置を示す説明図。

【図2】 本発明による運転制御方法による場合の電池温度と出力電圧の経時変化を示す図。

【図3】 他の条件したの電池温度と出力電圧の経時変化を示す図。

【図4】 さらに他の条件したの電池温度と出力電圧の経時変化を示す図。

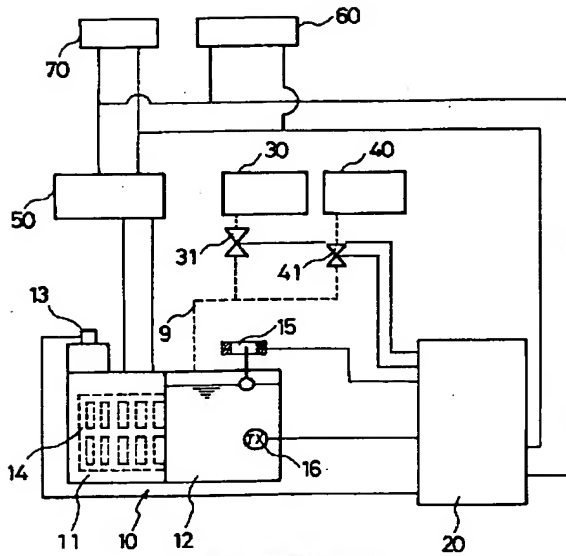
【図5】 従来の方法による液体燃料電池の運転制御装置を示す説明図。

【符号の説明】

10…液体燃料電池、11…燃料電池他体、12…付属燃料タンク、13…空気供給ファン、15…液面検出用フロートセンサー15、16…温度計、20…制御器20、30…予備燃料タンク、40…希釈剤タンク。

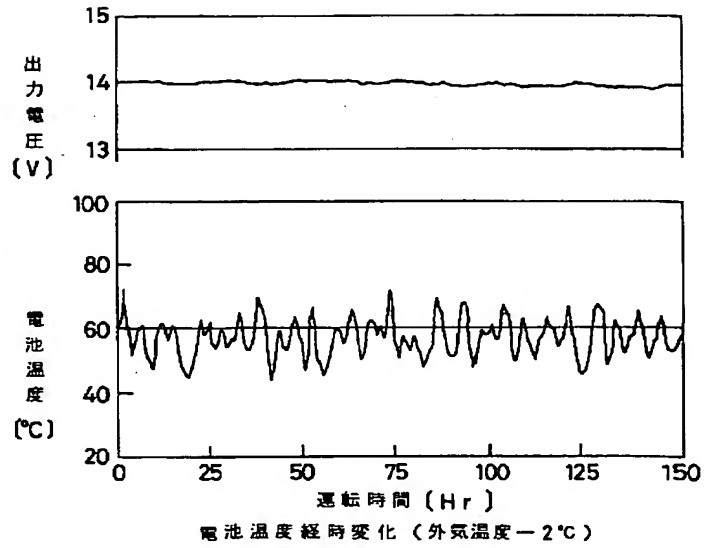
40

【図1】

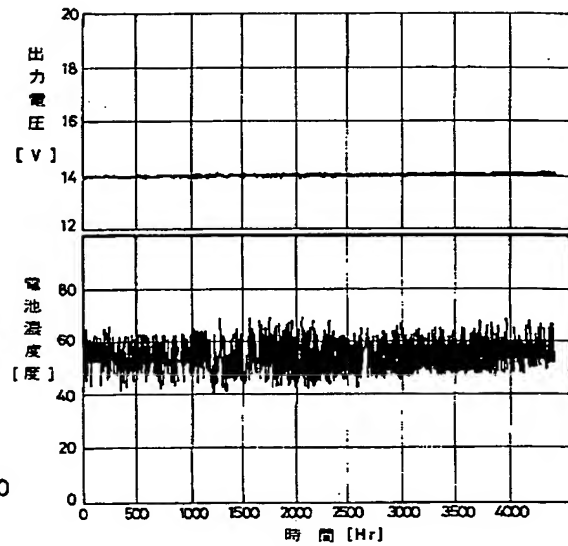
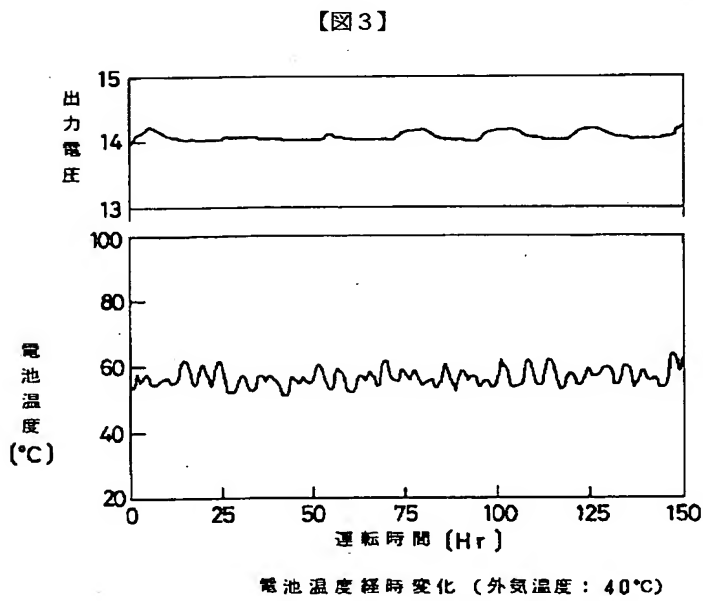


試作装置系統図

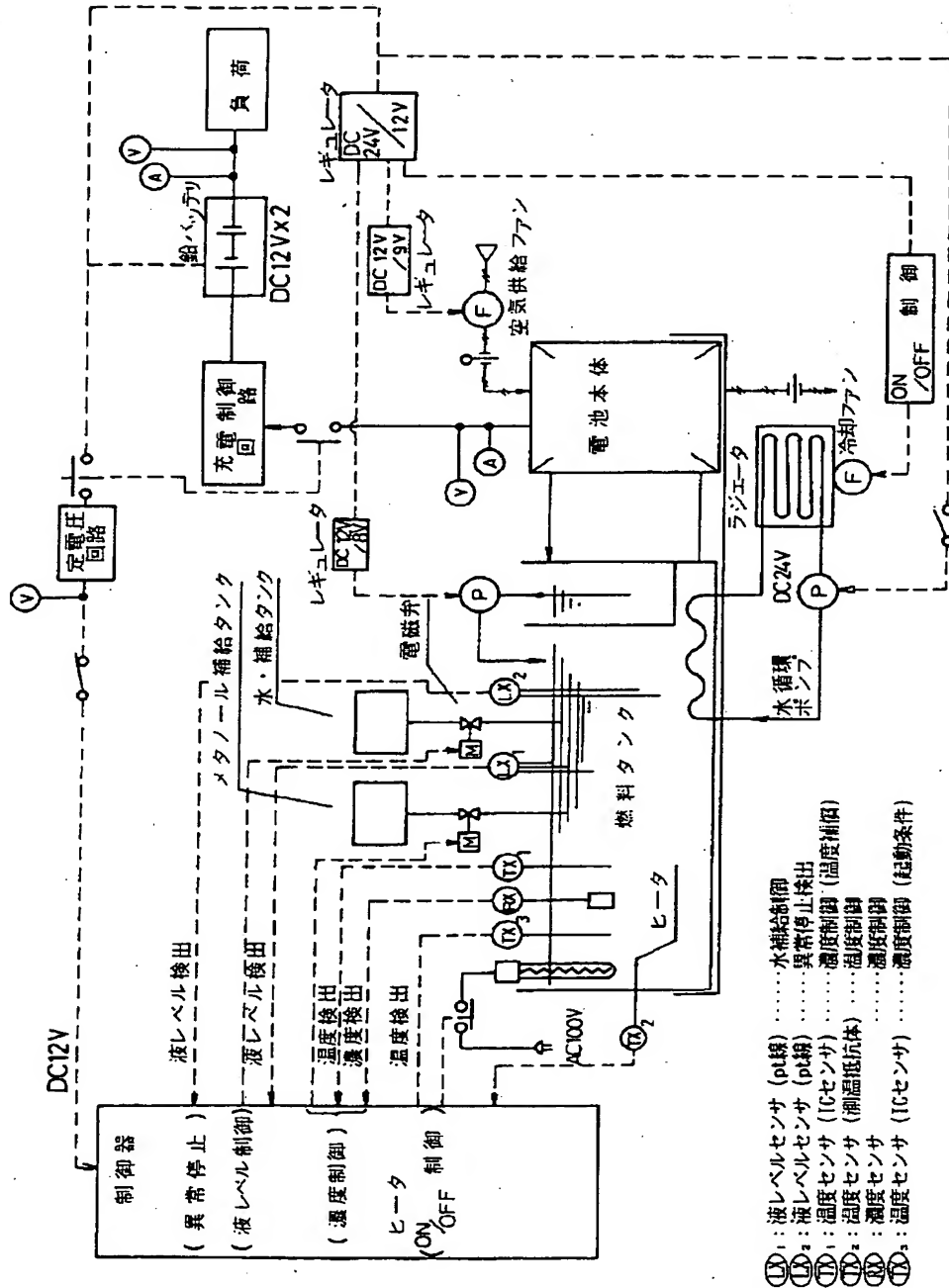
【図2】



【図4】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 朝日 聖隆  
 神奈川県横須賀市船倉町330番地 日立機  
 械エンジニアリング株式会社久里浜分工場  
 内